

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11176432 A**

(43) Date of publication of application: **02 . 07 . 99**

(51) Int. Cl

**H01M 4/32**  
**H01M 4/52**  
**H01M 4/62**

(21) Application number: **09362218**

(22) Date of filing: **11 . 12 . 97**

(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(72) Inventor:  
**TOKUDA MITSUNORI**  
**YANO MUTSUMI**  
**FUJITANI SHIN**  
**NISHIO KOJI**

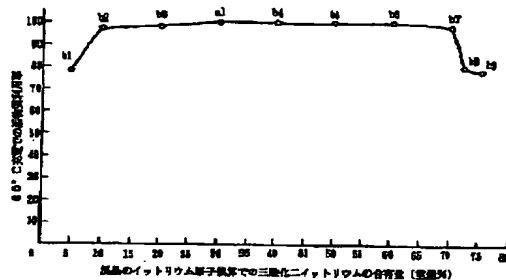
**(54) NON-SINTERED NICKEL ELECTRODE FOR  
ALKALINE STORAGE BATTERY**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a non-sintered nickel electrode for an alkaline storage battery of a high active material utilization factor, when charged at room temperature and moreover with less reduction of the active material utilization factor, when charged at high temperature.

**SOLUTION:** To an active material powder comprising nickel hydroxide grain or solid solution grain of nickel hydroxide in which a swelling restricting element is solved, metal cobalt and/or cobalt compound, and mixed crystals of diyttrium trioxide and zirconium dioxide and/or mixed crystals of diyttrium trioxide and dibismuth trioxide are added. As the solid solution grain, one with a ratio of swelling restricting element of 5-50 wt.% is favorable.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-176432

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/32

H 0 1 M 4/32

4/52

4/52

4/62

4/62

C

審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-362218

(22) 出願日 平成9年(1997)12月11日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 徳田 光紀

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 矢野 睦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 藤谷 伸

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松尾 智弘

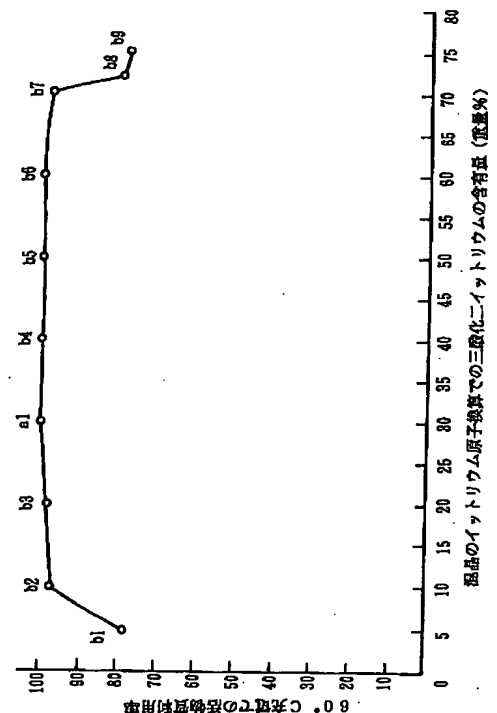
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極

(57) 【要約】

【課題解決手段】 水酸化ニッケル粒子又は水酸化ニッケルに膨化抑制元素が固溶した固溶体粒子からなる活物質粉末に、金属コバルト及び／又はコバルト化合物、並びに、三酸化ニイットリウムと二酸化ジルコニウムとの混晶及び／又は三酸化ニイットリウムと三酸化ニビスマスとの混晶が添加されている。

【効果】 常温下で充電した場合の活物質利用率が高く、しかも高温下で充電した場合の活物質利用率の低下が小さいアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極が提供される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】水酸化ニッケル粒子又は水酸化ニッケルに膨化抑制元素が固溶した固溶体粒子からなる活物質粉末に、金属コバルト及び／又はコバルト化合物、並びに、三酸化ニイットリウムと二酸化ジルコニウム、三酸化ニイットリウムと三酸化ニビスマス又は三酸化ニイットリウムと二酸化ジルコニウムと三酸化ニビスマスとからなる混晶が添加されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項 2】前記固溶体粒子は、水酸化ニッケルに、亜鉛、コバルト、カドミウム、カルシウム、マンガン、アルミニウム、マグネシウム、ビスマス、イットリウム及びランタノイドから選ばれた少なくとも 1 種の膨化抑制元素が、水酸化ニッケル中のニッケルに対する比率で、5～50 重量% 固溶した粒子である請求項 1 記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項 3】前記コバルト化合物は、水酸化コバルト、一酸化コバルト、オキシ水酸化コバルト、フッ化コバルト及びナトリウム含有コバルト化合物から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項 4】前記活物質粉末に対する金属コバルト及び／又はコバルト原子換算でのコバルト化合物の比率が 1～10 重量% である請求項 1 記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項 5】前記活物質粉末に対する前記混晶の比率が 0.05～5 重量% である請求項 1 記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項 6】前記混晶が三酸化ニイットリウムをイットリウム原子換算で 10～70 重量% 含有する請求項 1 記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項 7】水酸化ニッケル粒子又は水酸化ニッケルに膨化抑制元素が固溶した固溶体粒子からなる基体粒子の表面を金属コバルト及び／又はコバルト化合物で被覆してなる複合体粒子からなる活物質粉末に、三酸化ニイットリウムと二酸化ジルコニウム、三酸化ニイットリウムと三酸化ニビスマス又は三酸化ニイットリウムと二酸化ジルコニウムと三酸化ニビスマスとからなる混晶が添加されていることを特徴とするアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項 8】前記固溶体粒子は、水酸化ニッケルに、亜鉛、コバルト、カドミウム、カルシウム、マンガン、アルミニウム、マグネシウム、ビスマス、イットリウム及びランタノイドから選ばれた少なくとも 1 種の膨化抑制元素が、水酸化ニッケル中のニッケルに対する比率で、5～50 重量% 固溶した粒子である請求項 7 記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項 9】前記コバルト化合物は、水酸化コバルト、一酸化コバルト、オキシ水酸化コバルト、フッ化コバルト及びナトリウム含有コバルト化合物から選ばれた少な

くとも 1 種である請求項 7 記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項 10】前記基体粒子に対する金属コバルト及び／又はコバルト原子換算でのコバルト化合物の比率が 1～10 重量% である請求項 7 記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

【請求項 11】前記基体粒子に対する前記混晶の比率が 0.05～5 重量% である請求項 7 記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

10 【請求項 12】前記混晶が三酸化ニイットリウムをイットリウム原子換算で 10～70 重量% 含有する請求項 7 記載のアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極に係わり、詳しくは、常温下で充電した場合の活物質利用率が高く、しかも高温下で充電した場合の活物質利用率の低下が小さいアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極を提供することを目的とした、活物質粉末に添加する添加剤の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、ニッケル-水素蓄電池、ニッケル-カドミウム蓄電池などの正極として、ニッケル粉末を穿孔鋼板等に焼結させて得た焼結基板に活物質（水酸化ニッケル）を含浸させてなる焼結式ニッケル極がよく知られている。

【0003】焼結式ニッケル極において活物質の充填量を多くするためには、多孔度の大きい焼結基板を用いる必要がある。しかし、焼結によるニッケル粒子間の結合は弱いので、焼結基板の多孔度を大きくするとニッケル粒子が焼結基板から脱落し易くなる。従って、実用上は、焼結基板の多孔度を 80% より大きくすることができず、それゆえ焼結式ニッケル極には、活物質の充填量が少ないという問題がある。また、一般に、ニッケル粉末の焼結体の孔径は 10  $\mu\text{m}$  以下と小さいため、活物質の焼結基板への充填を、煩雑な含浸工程を数回繰り返す必要がある溶液含浸法により行わなければならないという問題もある。

40 【0004】このようなことから、最近、ペースト式ニッケル極に代表される非焼結式ニッケル極が提案されている。ペースト式ニッケル極は、活物質（水酸化ニッケル）と結着剤（メチルセルロース水溶液など）との混練物（ペースト）を多孔度の大きい基板に充填することにより作製される。ペースト式ニッケル極では、多孔度の大きい基板を用いることができるので（多孔度 95% 以上の基板を用いることができる）、活物質の充填量を多くすることができるとともに、活物質の基板への充填が容易である。

50 【0005】しかしながら、ペースト式ニッケル極において活物質の充填量を多くするべく多孔度の大きい基板

を用いると、基板の集電性が悪くなり、活物質利用率が低下する。特に、高温下で充電すると、充電反応とともに酸素発生反応が副反応として起こるため、水酸化ニッケルからオキシ水酸化ニッケルへの酸化が充分に進まず、活物質利用率が大きく低下する。

【0006】そこで、活物質利用率、特に高温充電での活物質利用率の低下を抑制するべく、活物質としての水酸化ニッケルに、イットリウム化合物、インジウム化合物、アンチモン化合物、バリウム化合物、カルシウム化合物、ベリリウム化合物のうちの少なくとも1種を添加してなるペースト式ニッケル極が提案されている（特開平5-28992号公報参照）。これらの添加剤を添加することにより、ニッケル極の酸素過電圧が高められ、高温充電時の充電電流量が有効に水酸化ニッケルからオキシ水酸化ニッケルへの酸化に利用されるとされている。

【0007】しかしながら、本発明者らが検討した結果、上記のペースト式ニッケル極は、45°C程度までの高温充電では、確かに活物質利用率の低下は小さいものの、60°C程度のより高い温度で充電すると、活物質利用率が大きく低下することが分かった。

【0008】したがって、本発明は、常温下で充電した場合の活物質利用率が高いことはもとより、60°C程度の高温で充電した場合にも活物質利用率の低下が従来のものに比べて小さいアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係るアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極（以下、「第1電極」と称する。）においては、水酸化ニッケル粒子又は水酸化ニッケルに膨化抑制元素が固溶した固溶体粒子からなる活物質粉末に、金属コバルト及び／又はコバルト化合物、並びに、三酸化ニイットリウムと二酸化ジルコニウム、三酸化ニイットリウムと三酸化ビスマス又は三酸化ニイットリウムと二酸化ジルコニウムと三酸化ビスマスとからなる混晶が添加されている。

【0010】別の本発明に係るアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極（以下、「第2電極」と称する。）においては、水酸化ニッケル粒子又は水酸化ニッケルに膨化抑制元素が固溶した固溶体粒子からなる基体粒子の表面を金属コバルト及び／又はコバルト化合物で被覆してなる複合体粒子からなる活物質粉末に、三酸化ニイットリウムと二酸化ジルコニウム、三酸化ニイットリウムと三酸化ビスマス又は三酸化ニイットリウムと二酸化ジルコニウムと三酸化ビスマスとからなる混晶が添加されている。以下において、第1電極と第2電極を、本発明電極と総称することがある。

【0011】第1電極の活物質粉末は、水酸化ニッケル粒子又は水酸化ニッケルに膨化抑制元素が固溶した固溶体粒子からなる。第1電極では、この活物質粉末に、導

電剤として、金属コバルト及び／又はコバルト化合物が添加される。第2電極の活物質粉末は、水酸化ニッケル粒子又は水酸化ニッケルに膨化抑制元素が固溶した固溶体粒子からなる基体粒子の表面を導電剤としての金属コバルト及び／又はコバルト化合物で被覆してなる複合体粒子からなる。

【0012】膨化抑制元素としては、亜鉛、コバルト、カドミウム、カルシウム、マンガン、アルミニウム、マグネシウム、ビスマス、イットリウム及びランタノイドが例示される。固溶体粒子は、水酸化ニッケルに、これらの膨化抑制元素が1種単独固溶したものであってもよく、2種以上が固溶したものであってもよい。固溶体粒子からなる活物質粉末を使用することにより、充放電サイクルにおける正極の膨化が抑制される。固溶体粒子としては、ニッケルに対する膨化抑制元素の比率が5～50重量%のものが好ましい。同比率が50重量%未満の場合は膨化が充分に抑制されず、一方、同比率が50重量%を超えた場合は水酸化ニッケルの充填量が減少するために、電極容量が低下する。

【0013】上記コバルト化合物としては、水酸化コバルト、一酸化コバルト、オキシ水酸化コバルト、フッ化コバルト及びナトリウム含有コバルト化合物が例示される。ナトリウム含有コバルト化合物は、金属コバルト、一酸化コバルト、水酸化コバルト又はオキシ水酸化コバルトに、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、酸素存在下に加熱処理することにより作製することができる。水酸化ナトリウム水溶液を添加するだけではナトリウムを含有せしめることはできない。酸素存在下での加熱処理が必要である。加熱処理温度は、50～200°Cが好ましい。加熱処理温度が50°C未満の場合は導電率の低い $\text{C}_2\text{O}_2$ が析出し、一方加熱処理温度が200°Cを超えた場合は導電率の低い $\text{C}_2\text{O}_4$ が析出するからである。加熱処理時間は、使用する水酸化ナトリウム水溶液の量、濃度、加熱処理温度等によって異なる。一般的には、0.5～10時間である。ナトリウム含有コバルト化合物としては、コバルトに対するナトリウムの比率が、0.2～20重量%のものが好ましい。

【0014】第2電極の活物質粉末、例えば水酸化ニッケル粒子の表面を水酸化コバルトで被覆してなる複合体粒子からなる活物質粉末は、コバルト塩水溶液（硝酸コバルト水溶液など）に水酸化ニッケルを投入し、攪拌しながらアルカリ水溶液（水酸化ナトリウム水溶液など）を滴下してpHを9～14程度に調整した後、所定時間攪拌を続けて、水酸化ニッケル粒子の表面に水酸化コバルトを析出させることにより作製することができる。反応の進行に伴いpHが低下するので、pHが若干低下した時点で適宜アルカリ水溶液を滴下して、pHを一定に保持することが好ましい。水酸化ニッケル粒子の表面を水酸化コバルトで被覆してなる複合体粒子からなる活物質粉末は、水酸化ニッケルと水酸化コバルトとを不活性

ガス雰囲気にて圧縮磨砕粉砕機を用いて乾式混合するメカニカルチャージ法によっても作製することができる。このメカニカルチャージ法において、水酸化コバルトに代えて、一酸化コバルト、フッ化コバルト及び金属コバルト使用すれば、水酸化ニッケル粒子の表面に、それぞれ一酸化コバルト層、フッ化コバルト層及び金属コバルト層を形成することができる。

【0015】第1電極における活物質粉末に対する金属コバルト及び／又はコバルト原子換算でのコバルト化合物の好適な比率及び第2電極における基体粒子に対する金属コバルト及び／又はコバルト原子換算でのコバルト化合物の好適な比率は、1～10重量%である。各比率が1重量%未満の場合は導電性を十分に高めることができなくなり、活物質利用率の高い非焼結式ニッケル極を得ることが困難になる。一方、各比率が10重量%を超えた場合は水酸化ニッケルの充填量が減少するために、電極容量が低下する。

【0016】本発明電極の活物質粉末には、三酸化ニイットリウム ( $Y_2O_3$ ) と二酸化ジルコニウム ( $ZrO_2$ ) との混晶、三酸化ニイットリウムと三酸化ニビスマス ( $B_2O_3$ ) との混晶又は三酸化ニイットリウムと二酸化ジルコニウムと三酸化ニビスマスとの混晶が添加される。混晶としては、三酸化ニイットリウムを、イットリウム原子換算で、10～70重量%含有するものが好ましい。三酸化ニイットリウムの含有量が過少になると混晶の物性が二酸化ジルコニウム又は三酸化ニビスマスの物性に近くなり、一方三酸化ニイットリウムの含有量が過多になると混晶の物性が三酸化ニイットリウムの物性に近くなるため、いずれの場合も、高温充電時の酸素過電圧の低下を十分に抑制することが困難になる。混晶の好適な添加量は、第1電極においては活物質粉末に対する比率で0.05～5重量%であり、第2電極においては基体粒子に対する比率で0.05～5重量%である。各比率が0.05重量%未満の場合は高温充電時の酸素過電圧の低下を十分に抑制することができなくなり、高温充電時の活物質利用率の低下が小さい非焼結式ニッケル極を得ることが困難になる。一方、各比率が5重量%を超えた場合は水酸化ニッケルの充填量が減少するために、電極容量が低下する。

【0017】本発明を適用して好適なアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極としては、導電性芯体に、活物質を含有するペーストを塗布し、乾燥してなるペースト式ニッケル極が挙げられる。このときの導電性芯体の具体例としては、ニッケル発泡体、フェルト状金属繊維多孔体及びパンチングメタルが挙げられる。その外、本発明は、チューブ状の金属導電体の中に活物質を充填するチューブ式ニッケル極、ポケット状の金属導電体の中に活物質を充填するポケット式ニッケル極、活物質を網目状の金属導電体とともに加圧成形するボタン型電池用ニッケル極などにも、適用して好適である。

【0018】本発明電極を正極として用いて好適なアルカリ蓄電池の具体例としては、ニッケル-水素蓄電池（負極：水素吸蔵合金電極）、ニッケル-カドミウム蓄電池（負極：カドミウム電極）及びニッケル-亜鉛蓄電池（負極：亜鉛電極）が挙げられる。

【0019】本発明電極は、活物質粉末に高温充電時の酸素過電圧の低下を有効に抑制する特定の混晶が添加されているので、高温充電での活物質利用率の低下が小さい。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0021】（実施例1）下記のステップ1～3によりアルカリ蓄電池を作製した。

ステップ1：硫酸ジルコニウム（4水和物）130g及び硝酸イットリウム（6水和物）129gを溶かした水溶液1000mlに、攪拌しながら1モル/リットル水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpHを11に調整した後、1時間攪拌を続けて反応を終了させた。反応の間、1モル/リットル水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下してpHをほぼ11に保持した。反応終了後、沈殿物をろ別し、水洗し、乾燥し、1000℃で5時間焼成して、三酸化ニイットリウムと二酸化ジルコニウムとの混晶を得た。この混晶のイットリウム原子換算での三酸化ニイットリウムの含有量を発光分析により求めたところ、30重量%であった。

【0022】ステップ2：水酸化ニッケル100重量部と、導電剤としての水酸化コバルト7.9重量部（コバルト原子換算で5重量部）と、上記混晶1重量部と、結着剤としての1重量%メチルセルロース水溶液20重量部とを混練してペーストを調製し、このペーストをニッケル発泡体からなる基板（多孔度95%、平均孔径200μm）の細孔内に充填し、乾燥し、加圧成形して、非焼結式ニッケル極（第1電極）a1を作製した。

【0023】ステップ3：上記第1電極a1（正極）、従来公知のペースト式カドミウム極（負極）、ポリアミド不織布（セパレータ）、30重量%水酸化カリウム水溶液（アルカリ電解液）、金属製の電池缶、金属製の電池蓋などを用いて、AAサイズのアルカリ蓄電池（理論容量：約1000mAh）A1を作製した。正極と負極の容量比を約1：1.5とした。以下の実施例及び比較例で作製した電池も、正極と負極の容量比を約1：1.5にした。

【0024】（実施例2）ステップ2における導電剤として、水酸化コバルト7.9重量部（コバルト原子換算で5重量部）に代えて、金属コバルト5重量部を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電極a2

（第1電極）及びアルカリ蓄電池A2を作製した。

【0025】（実施例3）ステップ2における導電剤として、水酸化コバルト7.9重量部（コバルト原子換算で5重量部）に代えて、一酸化コバルト6.3重量部（コバルト原子換算で5重量部）を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電極a3（第1電極）及びアルカリ蓄電池A3を作製した。

【0026】（実施例4）ステップ2における導電剤として、水酸化コバルト7.9重量部（コバルト原子換算で5重量部）に代えて、フッ化コバルト8.2重量部（コバルト原子換算で5重量部）を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電極a4（第1電極）及びアルカリ蓄電池A4を作製した。

【0027】（実施例5）25重量%水酸化ナトリウム水溶液10重量部に水酸化コバルト1重量部を添加混合し、空気中にて、85°Cで8時間加熱した後、ろ別し、水洗し、60°Cで乾燥して、ナトリウム含有コバルト化合物を作製した。このナトリウム含有コバルト化合物中のコバルト原子に対するナトリウム原子の比率を原子吸光分析により求めたところ、1重量%であった。ステップ2における導電剤として、水酸化コバルト7.9重量部（コバルト原子換算で5重量部）に代えて、上記のナトリウム含有コバルト化合物7.9重量部（コバルト原子換算で5重量部）を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電極a5（第1電極）及びアルカリ蓄電池A5を作製した。

【0028】（実施例6）硫酸コバルト13.1gを溶かした水溶液1000mlに、水酸化ニッケル100gを投入し、攪拌しながら1モル/リットル水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpHを11に調整した後、1時間攪拌を続けて反応を終了させた。反応の間、1モル/リットル水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下してpHをほぼ11に保持した。反応終了後、沈殿物をろ別し、水洗し、真空乾燥して、水酸化ニッケル粒子の表面を水酸化コバルトで被覆してなる複合体粒子からなる活物質粉末を作製した。ステップ2において、水酸化ニッケル100重量部及び水酸化コバルト7.9重量部に代えて、上記の活物質粉末107.9重量部を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電極a6（第2電極）及びアルカリ蓄電池A6を作製した。基体粒子（水酸化ニッケル）に対するコバルト原子換算での水酸化コバルトの比率を原子吸光分析により求めたところ、5重量%であった。

【0029】（実施例7）硫酸ジルコニウム（4水和物）130g及び硝酸イットリウム（6水和物）129gを溶かした水溶液1000mlに代えて、硝酸ビスマス（5水和物）64.4g及び硝酸イットリウム（6水和物）129gを溶かした水溶液1000mlを使用したこと以外はステップ1と同様にして、三酸化ニットリウムと三酸化ビスマスとの混晶を得た。この混晶のイットリウム原子換算での三酸化ニットリウム含有量

を発光分析により求めたところ、30重量%であった。ステップ2において、三酸化ニットリウムと二酸化ジルコニウムとの混晶に代えて、上記の混晶を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電極a7（第1電極）及びアルカリ蓄電池A7を作製した。

【0030】（実施例8）硫酸アンモニウム410gを溶かした水溶液1000mlに、硝酸ニッケル301g及び硝酸カドミウム8.8gを溶かし、攪拌しながら1モル/リットル水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpHを11に調整した後、1時間攪拌を続けて反応を終了させた。反応の間、1モル/リットル水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下してpHをほぼ11に保持した。反応終了後、沈殿物をろ別し、水洗し、乾燥して、水酸化ニッケルにカドミウムが固溶した固溶体粒子からなる活物質粉末を得た。固溶体粒子中のニッケルに対するカドミウムの比率を原子吸光分析により求めたところ、5重量%であった。ステップ2において、水酸化ニッケル100重量部に代えて上記の活物質粉末100重量部を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電極a8（第1電極）及びアルカリ蓄電池A8を作製した。

【0031】（比較例1）ステップ2において、混晶を添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして、比較電極x及びアルカリ蓄電池Xを作製した。

【0032】（比較例2）ステップ2において、三酸化ニットリウムと二酸化ジルコニウムとの混晶1重量部に代えて、二酸化ジルコニウム1重量部を添加したこと以外は実施例1と同様にして、比較電極y及びアルカリ蓄電池Yを作製した。

【0033】（比較例3）水酸化ニッケル100重量部と、金属コバルト7重量部と、水酸化コバルト5重量部と、平均粒径1μmの三酸化ニットリウム1重量部と、1重量%メチルセルロース水溶液20重量部とを混練してペーストを調製し、このペーストをニッケル発泡体からなる基板（多孔度95%、平均孔径200μm）の細孔内に充填し、乾燥し、加圧成形して、比較電極zを作製した。この比較電極zを正極として使用したこと以外は実施例1と同様にして、アルカリ蓄電池Zを作製した。

【0034】〈各非焼結式ニッケル極の活物質利用率〉各電池について、25°Cにて0.1Cで160%充電した後、25°Cにて1Cで1.0Vまで放電する工程を1サイクルとする充放電を10サイクル行い、各電池の25°C充電での10サイクル目の活物質利用率を求めた。次に、充放電を10サイクル行った各電池を45°Cにて0.1Cで160%充電した後、25°Cにて1Cで1.0Vまで放電して、45°C充電での活物質利用率を求めた。また、充放電を10サイクル行った各電池を60°Cにて0.1Cで160%充電した後、25°Cにて1Cで1.0Vまで放電して、60°C充電での活物質利用率を求めた。各活物質利用率は、下式よ

り求めた。結果を表1に示す。但し、表1中の活物質利用率は、アルカリ蓄電池A1の25°C充電での10サイクル目の活物質利用率を100とした相対指数である。

【0035】活物質利用率(%) = {放電容量(mA \* h) / [水酸化ニッケルの充填量(g) × 288 (mA h/g)]} × 100

【0036】

【表1】

非焼結式ニッケル極	25°C充電での活物質利用率	45°C充電での活物質利用率	60°C充電での活物質利用率
a1	100	89	68
a2	99	89	68
a3	99	88	69
a4	98	89	70
a5	99	90	69
a6	100	89	72
a7	99	88	68
a8	99	88	68
x	99	67	46
y	98	70	44
z	98	86	51

【0037】表1に示すように、本発明電極a1～a8は、比較電極x、yに比べて、45°C充電及び60°C充電での活物質利用率の低下が小さい。また、本発明電極a1～a8は、比較電極zに比べて、60°C充電での活物質利用率の低下が小さい。

【0038】〈混晶のイットリウム原子換算での三酸化ニイットリウムの含有量と高温充電での活物質利用率の関係〉硫酸ジルコニウム(4水和物)とともに水に溶解させる硝酸イットリウム(6水和物)の量を、129gに代えて、21.5g、43.1g、86.1g、172g、215g、258g、301g、310g及び323gとしたこと以外はステップ1と同様にして、三酸化ニイットリウムと二酸化ジルコニウムとの混晶を得た。これらの混晶のイットリウム原子換算での三酸化ニイットリウムの含有量を発光分析により求めたところ、順に、5重量%、10重量%、20重量%、40重量%、50重量%、60重量%、70重量%、72重量%、75重量%であった。ステップ2において、上記の各混晶を使用したこと以外は実施例1と同様にして、順に、非焼結式ニッケル極b1～b9及びアルカリ蓄電池B1～B9を作製した。各電池について、先と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各非焼結式ニッケル極の60°C充電での活物質利用率を求めた。結果を図1に示す。図1は、混晶のイットリウム原子換算での三酸化ニイットリウムの含有量と高温充電での活物質利用率の関係を、縦軸に60°C充電での活物質利用率を、横軸に混晶のイットリウム原子換算での三酸化ニイットリウムの含有量(重量%)をとって示したグラフである。図1には、アルカリ蓄電池A1に使用した非焼結式ニッケル極a1についての結果も示してあり、図1中の縦軸の60°C充電での活物質利用率は、非焼結式ニッケル極a1の60°C充電での活物質利用率を100とした相対指数である。

【0039】図1より、60°C充電での活物質利用率

の低下を小さくするためには、混晶のイットリウム原子換算での三酸化ニイットリウムの含有量を、10～70重量%とすることが好ましいことが分かる。第2電極における混晶のイットリウム原子換算での三酸化ニイットリウムの含有量についても、10～70重量%が好ましいことを確認した。

【0040】〈混晶の添加量と高温充電及び常温充電での活物質利用率の関係〉ステップ2における混晶の添加量を、1重量部に代えて、0.01重量部、0.03重量部、0.05重量部、0.1重量部、0.5重量部、3重量部、5重量部、7重量部又は10重量部としたこと以外は実施例1と同様にして、順に、非焼結式ニッケル極c1～c9及びアルカリ蓄電池C1～C9を作製した。各電池について、先と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各非焼結式ニッケル極の60°C充電での活物質利用率及び25°C充電での10サイクル目の放電容量を求めた。それぞれの結果を図2及び図3に示す。図2は、混晶の添加量と60°C充電での活物質利用率の関係を、縦軸に60°C充電での活物質利用率を、横軸に活物質粉末に対する混晶の比率(重量%)をとって示したグラフであり、また図3は、混晶の添加量と25°C充電での10サイクル目の放電容量の関係を、縦軸に25°C充電での10サイクル目の放電容量を、横軸に活物質粉末に対する混晶の比率(重量%)をとって示したグラフである。図2及び図3には、アルカリ蓄電池A1に使用した非焼結式ニッケル極a1についての結果も示してあり、図2中の縦軸の60°C充電での活物質利用率は、非焼結式ニッケル極a1の60°C充電での活物質利用率を100とした相対指数であり、また図3中の縦軸の25°C充電での10サイクル目の放電容量は、非焼結式ニッケル極a1の25°C充電での10サイクル目の放電容量を100とした相対指数である。

【0041】図2より、活物質粉末に対する混晶の比率が0.05重量%未満の場合は、60°C充電での活物

質利用率が極めて低くなることが分かる。また、図3より、活物質粉末に対する混晶の比率が5重量%を超えた場合は、25°Cでの放電容量が、大きく低下することが分かる。これらの結果から、第1電極における活物質粉末に対する混晶の比率は、0.05～5重量%が好ましいことが分かる。第2電極における基体粒子に対する混晶の比率も、0.05～5重量%が好ましいことを確認した。

【0042】〈導電剤の添加量と常温充電での活物質利用率及び放電容量の関係〉ステップ2における水酸化コバルトの添加量を、7.9重量部（コバルト原子換算で5重量部）に代えて、0.16重量部（コバルト原子換算で0.1重量部）、0.79重量部（コバルト原子換算で0.5重量部）、1.6重量部（コバルト原子換算で1重量部）、4.7重量部（コバルト原子換算で3重量部）、15.8重量部（コバルト原子換算で10重量部）、18.9重量部（コバルト原子換算で12重量部）及び23.6重量部（コバルト原子換算で15重量部）としたこと以外は実施例1と同様にして、非焼結式ニッケル極d1～d7及びアルカリ蓄電池D1～D7を作製した。各電池について、先と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各非焼結式ニッケル極の25°C充電での10サイクル目の活物質利用率及び放電容量を求めた。それぞれの結果を表2及び図4に示す。図4は、導電剤の添加量と25°C充電での放電容量の関係を、縦軸に25°C充電での10サイクル目の放電容量を、横軸に活物質粉末（水酸化ニッケル粉末）に対するコバルト原子換算での水酸化コバルトの比率をとって示したグラフである。表2及び図4には、アルカリ蓄電池A1に使用した非焼結式ニッケル極a1についての結果も示しており、表2中の25°C充電での10サイクル目の活物質利用率は、非焼結式ニッケル極a1の25°C充電での10サイクル目の活物質利用率を100とした相対指数であり、また図4中の25°C充電での10サイクル目の放電容量は、非焼結式ニッケル極a1の25°C充電での10サイクル目の放電容量を100とした相対指数である。

【0043】

\*

\*【表2】

非焼結式ニッケル極	活物質粉末に対するコバルト原子換算での水酸化コバルトの比率（重量%）	25°C充電での活物質利用率
d1	0.1	68
d2	0.5	74
d3	1	98
d4	3	99
a1	5	100
d5	10	100
d6	12	100
d7	15	99

10

20

30

【0044】表2より、活物質粉末に対するコバルト原子換算での水酸化コバルトの比率が1重量%未満の場合は、25°C充電での活物質利用率が低下することが分かる。また、図4より、活物質粉末に対するコバルト原子換算での水酸化コバルトの比率が10重量%を超えた場合は、25°C充電での放電容量が低下することが分かる。これらの結果から、第1電極における活物質粉末に対するコバルト原子換算での導電剤の比率は、1～10重量%が好ましいことが分かる。第2電極における基体粒子に対するコバルト原子換算での導電剤の比率についても、1～10重量%が好ましいことを確認した。

【0045】

【発明の効果】本発明により、常温下で充電した場合の活物質利用率が高く、しかも高温下で充電した場合の活物質利用率の低下が小さいアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極が提供される。

【図面の簡単な説明】

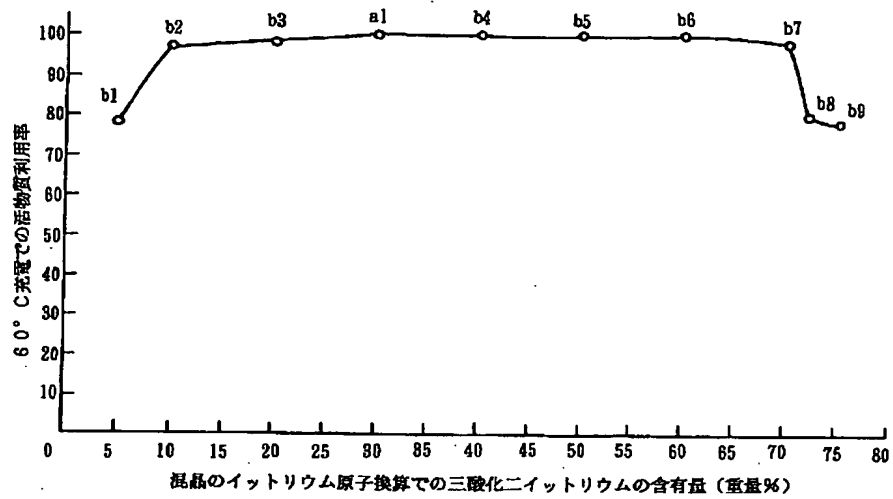
【図1】混晶のイットリウム原子換算での三酸化ニトリウムの含有量と高温充電での活物質利用率の関係を示すグラフである。

【図2】混晶の添加量と高温充電での活物質利用率の関係を示すグラフである。

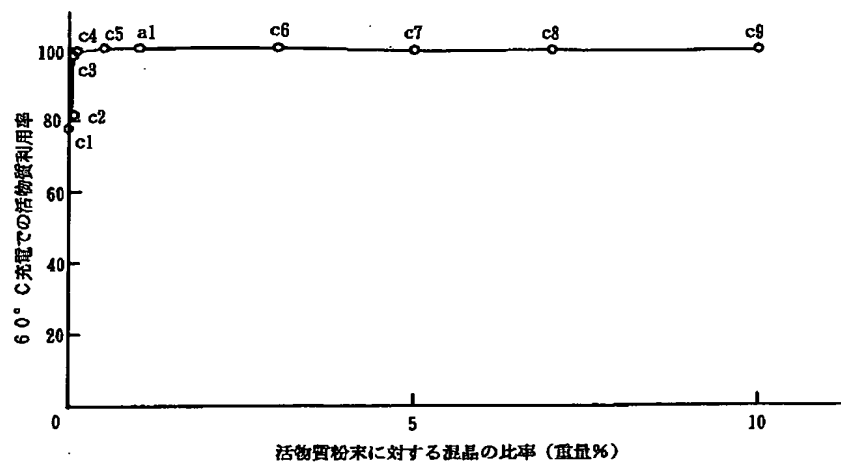
【図3】混晶の添加量と常温充電での放電容量の関係を示すグラフである。

【図4】コバルト原子換算での導電剤の添加量と常温充電での放電容量の関係を示すグラフである。

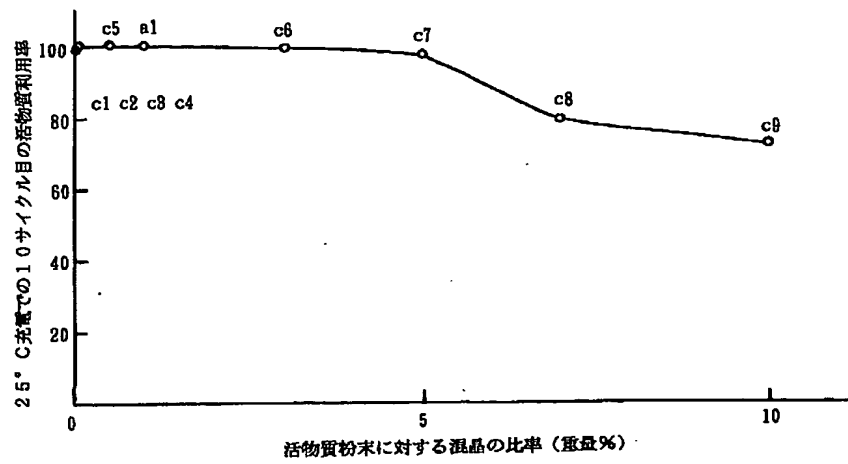
【図 1】



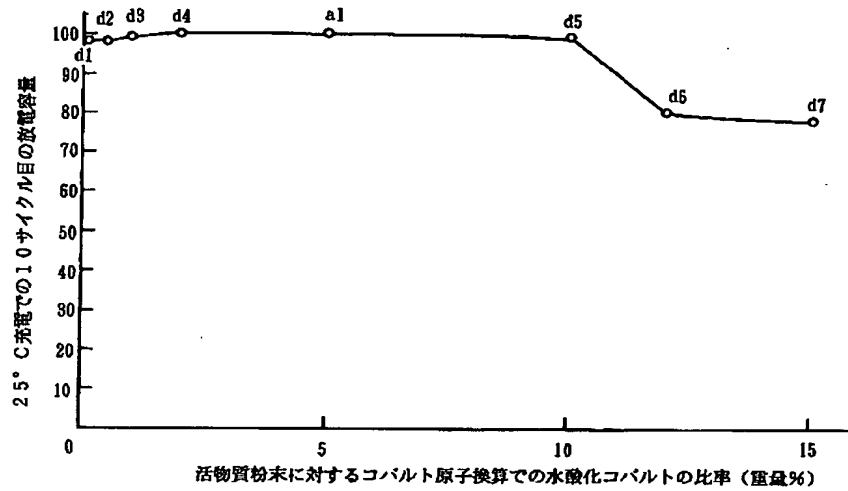
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 西尾 晃治  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内